第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

5A90铝锂合金显微组织及海洋大气环境腐蚀行为

苏 艳 张伦武 钟 勇

中国兵器工业第五九研究所 重庆 400039

摘要: 采用海洋大气环境暴露实验以及XRD，OM和SEM等分析手段，对比研究了5A90铝锂合金和2D12铝合金的显微组织、腐蚀行为和力学性能，探讨了腐蚀机制。结果表明，5A90铝锂合金的主要强化相为δ' (Al_3Li)和T(Al_2MgLi)，细密析出呈弥散分布，其微观腐蚀形貌与2D12铝合金存在明显区别，即晶界和晶粒内部同时发生腐蚀，晶间腐蚀特征不明显。用腐蚀失重表征铝合金腐蚀损伤程度，5A90合金腐蚀过程不符合幂函数规律，腐蚀造成的力学损伤明显大于2D12合金的。5A90合金的原始断裂方式以撕裂和韧窝为主，环境腐蚀作用促进合金由韧性断裂向沿晶脆性断裂的转变，严重降低材料塑性。

关键词: 铝锂合金 显微组织 腐蚀行为 自然环境实验

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0260-07

Marine Atmospheric Corrosion Behavior of 5A90 Al-Li Alloy

SU Yan, ZHANG Lunwu, ZHONG Yong

No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China

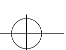
Abstract: The microstructure, corrosion behavior and the influence of corrosion on mechanical performance of 5A90 Al-Li alloy and 2D12 alloy were studied comparatively by means of X-ray diffraction, metallurgical analysis, scanning electron microscopy and marine atmospheric exposure test, while the relevant corrosion mechanism was also discussed. The results showed that the strengthening phases δ'-Al_3Li and T-Al_2MgLi of 5A90 Al-Li alloy are fine and dispersed quite uniformly. 5A90 Al-Li alloy showed corrosion characteristics in micro-scale apparently different from 2D12 alloy, *i.e.* the corrosion of the former occurred simultaneously at grain boundaries and in grains. The corrosion process of 5A90 Al-Li alloy did not follow the power function in terms of corrosion mass loss. The mechanical performance degradation of 5A90 Al-Li alloy due to corrosion is apparently faster than that of 2D12 alloy. The fracture manner of 5A90 Al-Li alloy is mainly dimple fracture, while the environmental corrosion promotes the transition from ductile fracture to intergranular brittle fracture.

Key words: Al-Li alloy, microstructure, corrosion behavior, natural environmental test

1 前言

铝锂合金是以Li作为主要合金元素之一的一种新型轻质铝合金材料，具有低密度、高弹性模量、高比强度、高比刚度等优良的综合物理性能，用其代替常规铝合金可使结构减重10%~15%，刚度提高15%~20%，因此在航空、航天领域有着广泛而重要的应用[1-3]。5A90铝锂合金是为了满足我国新一代武器装备结构轻质化发展需求而研发的一种新型国产材料，相当于俄罗斯的1420铝锂合金，具有中等强度、良好的焊接性能和低温性能[4]，是目前应用较

定稿日期: 2015-11-13
基金项目: 技术基础科研计划项目 (JSHS2015209C002) 资助
作者简介: 苏艳，女，1971年生，硕士
通讯作者: 苏艳，E-mail: suyan71@126.com，研究方向为材料工艺、零部件环境适应性
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.201



为成熟的铝锂合金，主要用于火箭低温燃料储箱、飞机机身和座舱等部位[5]。2D12是Al-Cu-Mg系高强铝合金的典型牌号，是在2A12铝合金基础上降低Fe、Si杂质含量的一种高纯铝合金，可作为铝锂合金耐腐蚀性能研究的参比材料。由于Li的引入，铝锂合金与一般铝合金相比，在显微组织和微观腐蚀形貌上都表现出明显不同，在潮湿和盐雾环境下具有晶间腐蚀和剥蚀倾向性[6~8]，因此，研究铝锂合金的耐蚀性能对于铝锂合金的应用与发展具有重要意义。

目前，针对铝锂合金的腐蚀行为研究主要集中于2090，8090和1420等牌号[9~13]，对5A90合金腐蚀性能的研究极其有限。Buchheit等[10]研究发现，在含Cl^-的溶液中，时效后的2090合金点蚀通常发生于亚晶界；8090-T851合金在不同pH值的溶液中会表现出不同的局部腐蚀特征。这些研究主要集中于实验室NaCl水溶液中的孔蚀和晶间腐蚀上，实际使用环境下的腐蚀性能研究几乎未见报道。本文通过对5A90铝锂合金和2D12铝合金显微组织以及海洋大气环境下腐蚀行为的对比研究，探讨了两种合金的腐蚀机制和动力学规律，剖析了腐蚀作用对力学性能和断裂特性的影响，为该类合金的推广应用，以及新一代铝锂合金的研发改进提供重要依据。

2 实验方法

实验采用5A90-T3S和2D12-T4板材，其化学成份见表1。试样类型分为平板试样和拉伸试样两类。铣去表面包铝层。平板试样采用机械加工方法，切割成100 mm×50 mm×6.5 mm的尺寸，用于金相显微 (OM) 分析、X射线衍射 (XRD) 分析和平均腐蚀速率测试。拉伸试样按照GB/T 228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》的有关规定制备，用于抗拉强度R_m和断后伸长率A的测试。

在海南万宁试验站开展自然环境暴露实验，将试样受试面朝南，与水平面呈45°角安装于试样架上，直接经受太阳辐射、雨淋、盐雾、温度和湿度等环境因素的综合作用，对比研究两种材料的腐蚀特征、演变规律及其对力学性能的影响。实验过程中目视观察试样宏观腐蚀形貌；周期取样，按HB 5257-1983《腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除》的有关规定酸洗清除腐蚀产物，用分析天平称取试样质量；磨制金相试片，采用OM对两种材料显微组织和截面腐蚀形貌进行观察；采用Quanta200环境扫描电镜 (SEM) 观察暴露后的表面腐蚀形貌和拉伸断口形貌，并利用自带能谱仪 (EDS) 进行成份分析；材料相结构采用D8 Discover XRD进行分析；拉伸性能采用MTS880电液伺服材料试验机测试。

3 结果与讨论

3.1 铝锂合金和铝合金微观组织结构

图1是5A90和2D12合金典型显微组织。可以看出，5A90和2D12合金的显微组织都表现为α-Al加强化相，但强化相形状、尺寸、分布具有明显不同。5A90合金属于Al-Mg-Li系合金，析出强化相非常细密，呈弥散分布，XRD分析表明 (图2)，其主要

表1 5A90铝锂合金和2D12铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 5A90 aluminum-lithium alloy and 2D12 aluminum alloy

(mass fraction / %)

Alloy	Li	Mg	Zr	Mn	Ni	Zn	Fe	Cu	Si	Na	Ti	Al
5A90	1.9~2.3	4.5~6	0.08~0.15	---	---	---	0.2	0.05	0.15	0.0015	0.1	Bal.
2D12	---	1.2~1.8	---	0.3～0.9	0.05	0.1	0.3	3.8~4.9	0.2	---	0.1	Bal.

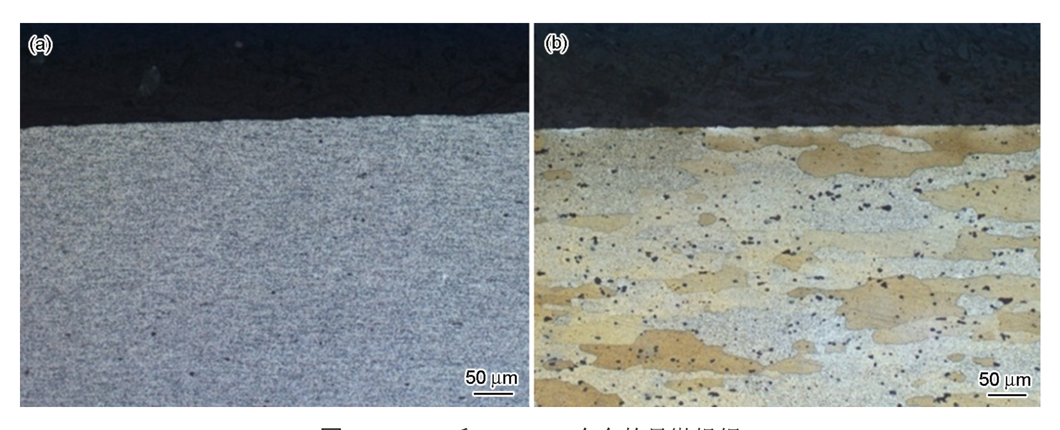


图1 5A90-T3和2D12-T4合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of 5A90-T3 (a) and 2D12-T4 (b) alloys

析出强化相由T(Al_2MgLi) 和$Al_{12}Mg_{17}$等构成。有文献报道[14]，5A90合金还存在δ(Al_3Li) 和β'(Al_3Zr)相。而2D12合金属于Al-Cu-Mg系合金，基体上同时分布着细颗粒和粗化的强化相，并表现出一定的方向性，主要强化相为θ (Al_2Cu) 和 S(Al_2CuMg)[15]。由于这些强化相的电化学活性与基体存在一定差异，会导致局部腐蚀现象的发生[16]。

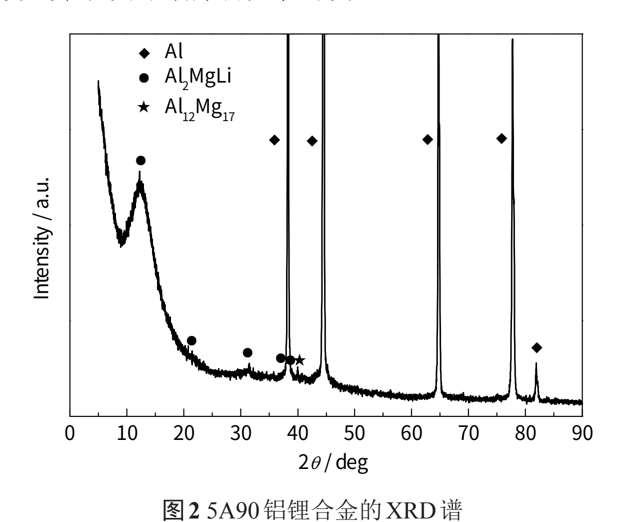


图2 5A90铝锂合金的XRD谱

Fig.2 XRD pattern of 5A90 aluminum lithium alloy

3.2 铝锂合金和铝合金海洋大气环境腐蚀特征及动力学规律

铝合金暴露于海洋大气环境下，由于Cl^-的半径小、穿透力强，极易通过氧化膜上的微孔或缺陷进入铝合金表面而形成微腐蚀电池，引起点蚀。铝合金点蚀与基体中形成的第二相颗粒的电化学性质有关，最初从第二相颗粒或其附近开始萌生，由于与铝合金基体形成电偶对，导致发生阳极溶解[17]。自然环境暴露实验表明，5A90合金先于2D12合金出现点蚀，至暴露2 a，两者表面均遍布灰白色腐蚀产物，但5A90合金蚀点大小和密集程度小于2D12合金。采用SEM对5A90合金表面腐蚀层进一步观察 (图3)，发现暴露3 a腐蚀产物稀疏，呈点状均匀牢固附着于基体表面，覆盖住生成的点蚀孔口；随暴露时间延长，表面腐蚀层逐步增厚遍及整个表面，致密呈龟裂状。酸洗清除表面腐蚀产物后可观察到清晰的点蚀坑形貌，暴露早期5A90合金表面局部密集分布着大小不一的点蚀坑，但侵蚀深度较浅。在环境持续作用下，相邻蚀坑相互连接并向纵横向发展，在表面以下形成大的腐蚀空洞。5A90合金中的主要析出

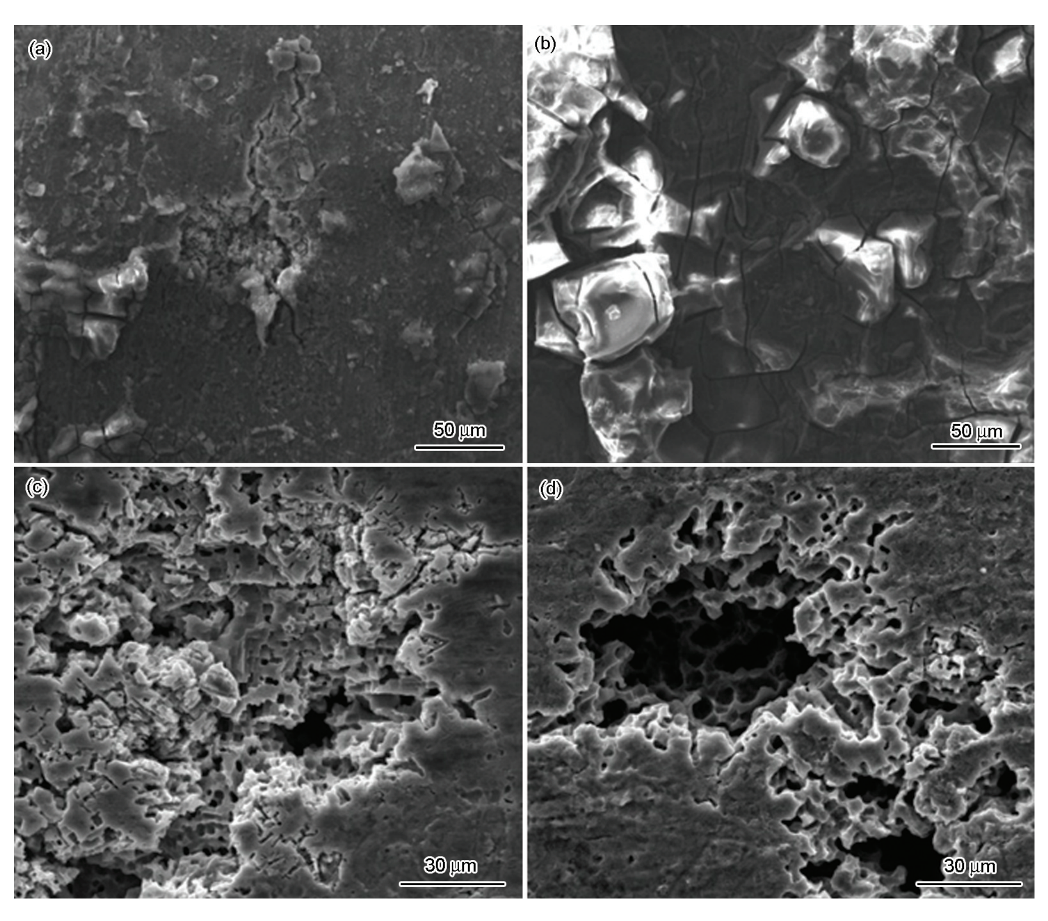


图3 5A90铝锂合金海洋大气环境暴露不同时间后的表面形貌

Fig.3 Surface images of 5A90 Al-Li alloy exposed to oceanic atmosphere for 3 a (a, c) and 6 a (b, d) with (a, b) and without (c, d) corrosion products

强化相δ′(Al_3Li) 电位较负，呈细小球状均匀析出，是点蚀形核的常见位置，对其特殊的腐蚀形貌特征产生了重要影响[18]。

表2列出了5A90和2D12合金不同暴露时间后的平均腐蚀深度数据，平均腐蚀深度是由铝合金腐蚀失重数据换算得到的。可以看出，5A90和2D12合金的平均腐蚀深度均表现为随实验时间延长逐渐下降的趋势。以腐蚀深度作为表征铝合金腐蚀损伤的定量指标，采用幂函数 ($D=At^n$，D为腐蚀深度，μm；t为时间，a；A和n为常数) 描述铝合金腐蚀深度随时间的变化规律，拟合结果见图4。2D12合金的拟合方程$y=2.149x^{0.633}$相关系数大于0.9，具有很好的相关性，n值小于1，说明其表面形成的腐蚀产物对基材有较好的保护性，一定程度上减缓了腐蚀。而5A90合金的拟合方程相关系数偏低，其腐蚀过程不符合幂函数规律。

表2 5A90和2D12合金的平均腐蚀速率

Table 2 Average corrosion rates of 5A90 and 2D12 alloys

(μm / a)

Alloy	Test time/a 0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
5A90	0.648	0.865	1.250	0.846	1.030	0.294	0.670
2D12	2.737	1.999	2.125	1.620	1.815	1.137	1.350

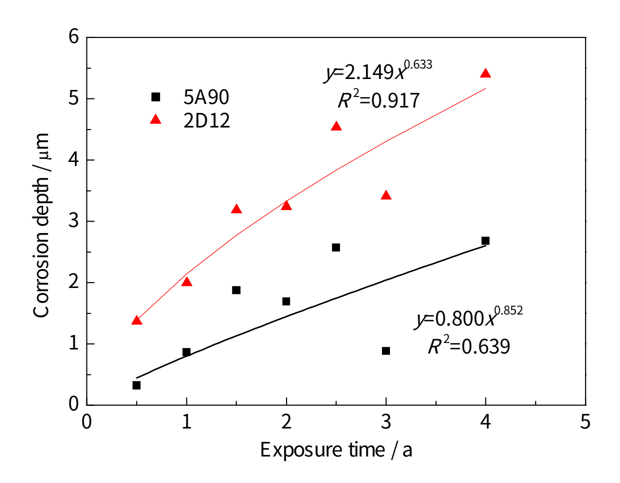


图4 5A90和2D12合金腐蚀深度拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of the corrosion depth of 5A90 and 2D12 alloys

3.3 铝锂合金和铝合金微观腐蚀特征及腐蚀机制

由于含有较高含量的Li，铝锂合金微观腐蚀形貌与传统铝合金存在明显区别。图5为5A90和2D12铝合金暴露不同时间的腐蚀截面OM像。在含盐潮湿大气作用下，5A90合金表面很快出现点蚀，随着实验时间的推移，腐蚀继续向基体内部扩展，在表面以下形成粗大的裂纹或腐蚀空洞，而表面蚀坑口径

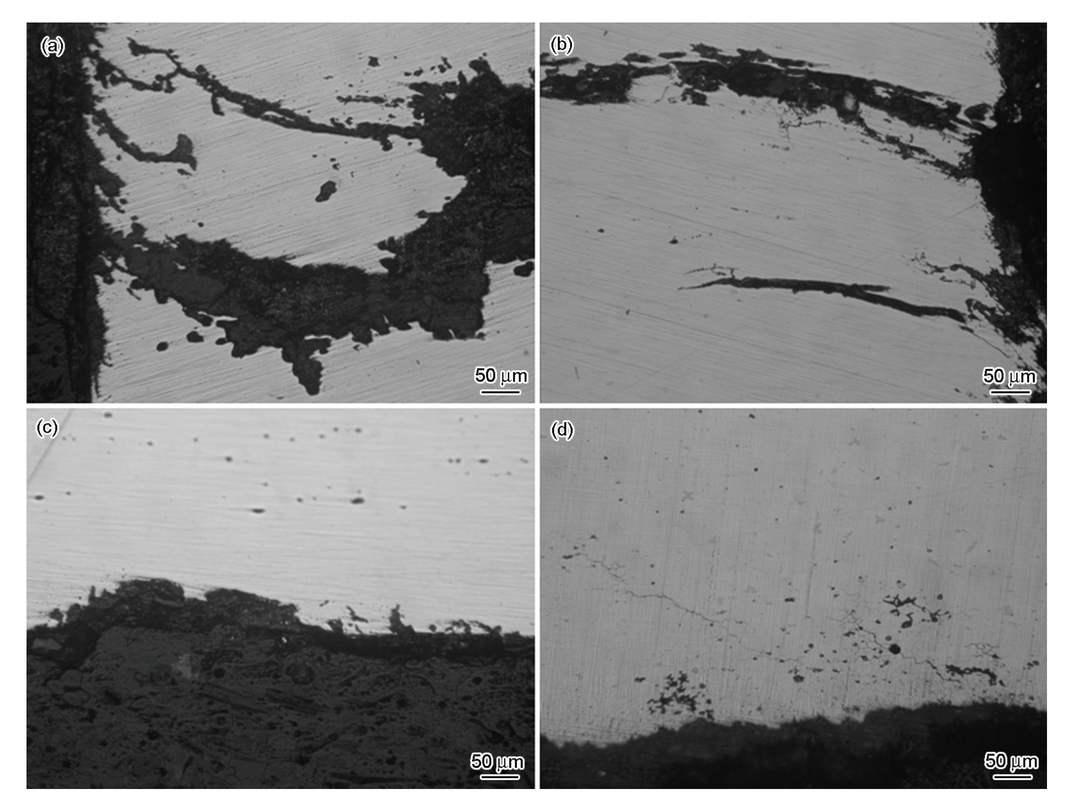
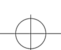


图5 5A90和2D12合金暴露不同时间的腐蚀截面

Fig.5 Cross-section morphologies of 5A90 (a, b) and 2D12 (c, d) aluminum alloys after corrosion for 0.5 a (a, c) and 1 a (b, d)



较小，如图5a和b所示。Al-Mg-Li三元合金析出顺序为：α过饱和固溶体 → $\delta'(Al_3Li)$ → $T(Al_2MgLi)$[14,19]。Mg的加入会降低Li在Al中的固溶度，从而在时效初期促进了δ'相的析出。实验用5A90铝锂合金为T3热处理状态，经多道次轧制塑性变形加工后自然时效，变形加工过程中消耗的能量一部分转变成热量散发掉，一部分以弹性变形和增加金属内部位错、空位、滑移等形式储存起来，为时效中后期T相的析出提供了形核位置及原子扩散通道[14]。δ'相与基体共格，在基体中均匀而细密的析出，而T相与基体半共格，一般于晶界、亚晶界和位错等处优化析出。两者相比Al基体的电极电位较负，将作为阳极优先溶解，这导致了5A90铝锂合金同时存在晶界和晶粒内部腐蚀的现象。采用SEM进一步观察图5b中粗大裂纹处，发现基体内部严重腐蚀形成大量相连的腐蚀凹坑，凹坑表面覆盖有龟裂状腐蚀产物，见图6。采用EDS对其表面成份进行分析，各元素含量 (质量分数，%) 为：Al 33.05~41.81，O 47.58~52.54，Cl 2.45~2.85，Mg 1.70~1.79。可以看出，表面腐蚀产物主要由O，Al和Cl等元素组成，推测可能生成了Al_2O_3和少量的$AlCl_3$。Mg是5A90合金本身所含的合金成份，其元素含量相比原始样品明显降低，说明海洋大气环境下，由于Mg合金元素的电位比Al基体负，存在优先腐蚀的现象。另外，腐蚀区域还含有2%~3%的Cl，这是大气中的Cl^-随着点蚀的加深，向裂纹内迁移扩散所致。

2D12合金的腐蚀从点蚀开始，蚀孔优先垂直表面向基体内部发展，逐步形成网状沿晶微裂纹，如图5c和d所示。这是由于2D12合金的主要强化相Al_2Cu容易沿晶界析出，而在晶界附近区域形成贫铜区，其电位较负，从而形成沿晶界的阳极溶解通道，表现出显著的晶间腐蚀特征。

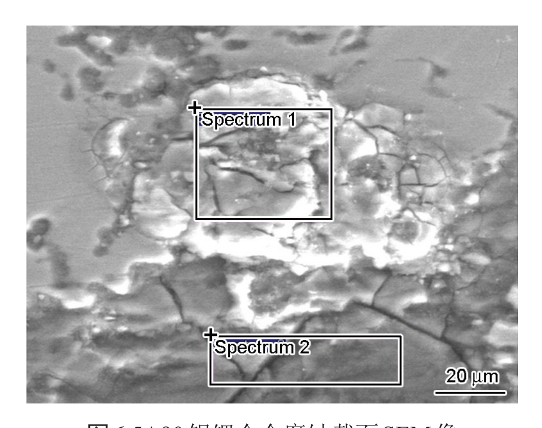


图6 5A90铝锂合金腐蚀截面SEM像

Fig.6 SEM image of cross section of 5A90 aluminum-lithium alloy (high magnification view of Fig.5b)

3.4 腐蚀对铝锂合金和铝合金力学性能的影响

图7反映了5A90和2D12合金的抗拉强度和断后伸长率随暴露时间的变化趋势。由于环境侵蚀作用深达5A90合金基体内部，在表面以下形成较大腐蚀空洞，其抗拉强度下降辐度明显大于2D12合金。可以看出，暴露0.5 a，5A90合金的抗拉强度保持率仅为82%，至暴露2 a，内部损伤更趋严重，抗拉强度保持率降为71%。而2D12合金在持续4 a的暴露过程中，虽然出现了点蚀和晶间腐蚀现象，但大多发生在较浅的表面，一般低于0.2 mm，其抗拉强度保持率仍高达91%。

研究[14]还发现，环境腐蚀作用对金属材料断后伸长率的影响比抗拉强度更为明显，这是因为材料表面形成的大量点蚀坑在承受应力时容易产生应力集中，促使裂纹快速萌生、扩展，在塑性变形量较小的情况下即产生瞬断，降低了材料的韧性。如，5A90合金海洋大气环境下暴露0.5 a断后伸长率即下降74.1%；2D12合金暴露4 a，其断后伸长率下降达50%以上。

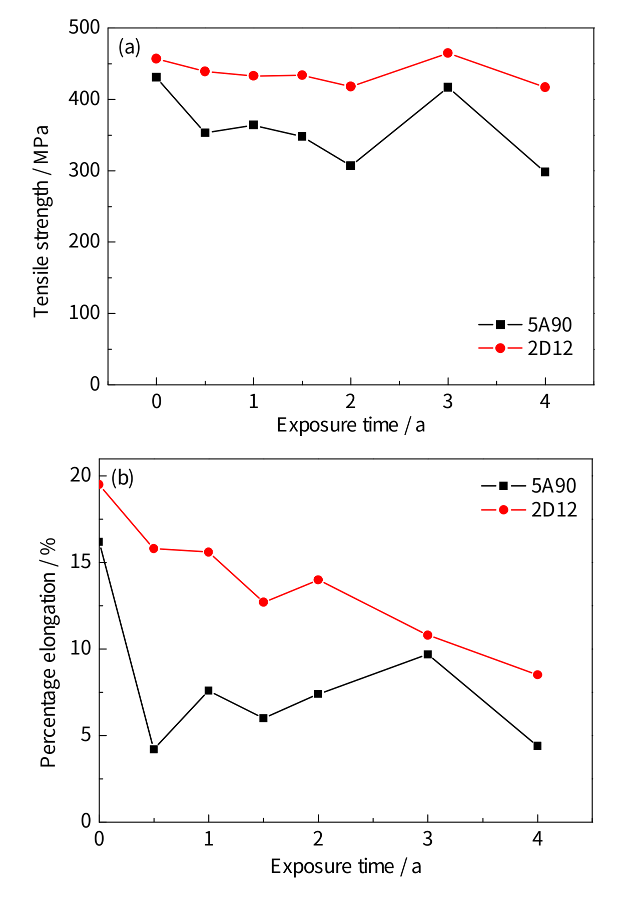
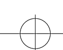


图7 5A90和2D12合金的拉伸性能趋势图

Fig.7 Tensile strength (a) and percentage elongation (b) of 5A90 and 2D12 aluminum alloy as a function of exposure time



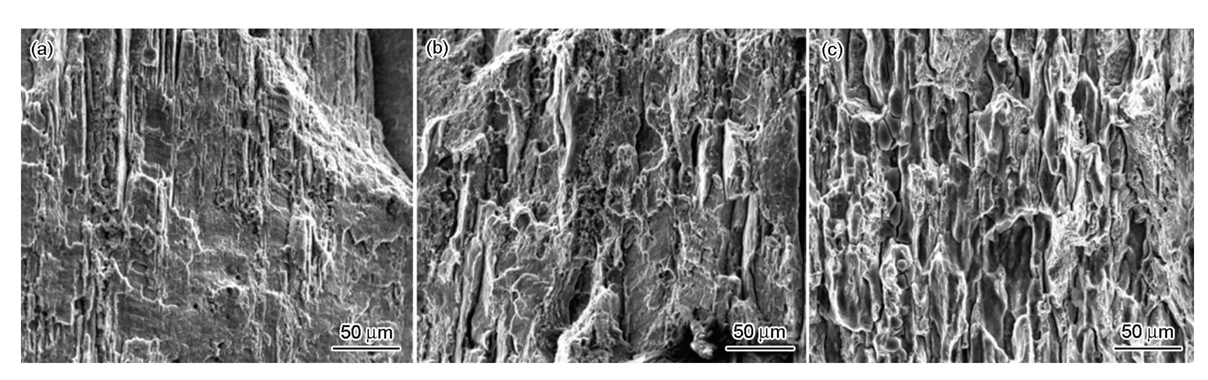


图8 5A90铝锂合金拉伸断口SEM像

Fig.8 Tensile fracture morphologies of 5A90 aluminum-lithium alloy after corrosion for 0 a (a), 3 a (b) and 6 a (c)

5A90合金不同暴露周期拉伸断口SEM像如图8所示。可见，5A90合金原始拉伸断口呈现撕裂和韧窝的混合断裂形貌，韧性断裂特征明显，合金塑性较好。而海洋大气环境户外暴露3 a，试样断口面撕裂棱数量减少，局部可观察到平行于断口的光滑晶界面，沿晶断裂倾向增大，合金塑性降低。至暴露6 a，试样断口表现出沿晶和韧窝的混合断裂特征，以沿晶断裂为主，并有少量的沿晶二次裂纹，合金严重脆化。5A90合金断口形貌从韧性断裂向脆性断裂的演变从微观层次解释了合金塑性退化的原因。

4 结论

(1) 在海洋大气环境下，5A90铝锂合金和2D12铝合金宏观腐蚀形貌均表现为点蚀，2D12合金平均腐蚀速率约为5A90合金的2倍。2D12合金腐蚀动力学符合幂函数规律，而5A90合金的不符合幂函数规律。

(2) 第二相电化学性质和分布的不同是导致5A90铝锂合金与2D12铝合金微观腐蚀特征差异的主要原因。5A90合金的主要析出强化相为δ' (Al_3Li)和T (Al_2LiMg)，相比α-Al基体呈阳极，前者在基体中均匀弥散分布，后者沿晶界偏聚，表现出晶界和晶粒内部同时发生腐蚀的现象，在表面以下形成大的腐蚀空洞，晶间腐蚀不明显；而2D12合金由于Al_2Cu沿晶界析出，在晶界附近区域形成电位较负的贫铜区，优先阳极溶解，表现出典型的晶间腐蚀特征。

(3) 5A90合金的拉伸断裂形貌以撕裂和韧窝为主，在海洋大气环境腐蚀作用下，断口从韧性断裂向脆性断裂转变，造成较大的力学性能损失。暴露4 a，5A90合金抗拉强度保持率为69%，断后伸长率仅为原始值的27%；2D12合金抗拉强度保持率仍高达91%，但断后伸长率保持率却不足50%。

参考文献

[1] LI J F, Zheng Z Q, Chen Y L, et al. A1-Li alloys and their application in aerospace industry [J]. Aerosp. Mater. Technol., 2012, 42(1): 13
(李劲风, 郑子樵, 陈永来等. 铝锂合金及其在航天工业上的应用 [J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1): 13)

[2] Chen J. The performance characteristics of Al-Li alloys and their application in aeroplane [J]. Civil Aircraft Design Res., 2010, (1): 39
(陈健. 铝锂合金的性能特点及其在飞机中的应用研究 [J]. 民用飞机设计与研究, 2010, (1): 39)

[3] Lequeu P. Advances in aerospace aluminum [J]. Adv. Mater. Proc., 2008, (2): 47

[4] Cui L, Li X Y, He D Y, et al. The laser welding line microstructure characteristics of 5A90 aluminum lithium alloy [J]. Trans. China Weld. Inst., 2010, 31(9): 77
(崔丽, 李晓延, 贺定勇等. 5A90铝锂合金激光焊焊缝微观组织特征 [J]. 焊接学报, 2010, 31(9): 77)

[5] Cai H N. The Brief Describe of Weapon Arming Basic Material System [M]. Beijing: National Defence Industry Publishing Company, 2007: 504
(才鸿年. 武器装备基本材料体系要览 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 504)

[6] Chen Y L, Du Z H, Zhang Y W, et al. Influence of heat treatment on intercrystalline corrosion and spalling corosion of new high-strength Al-Li alloy [J]. Aerosp. Mater. Technol., 2011, 41(2): 87
(陈永来, 杜志惠, 张宇伟等. 热处理对新型高强铝锂合金晶间腐蚀和剥蚀性能的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(2): 87)

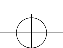
[7] Chen Y Y, Zheng Z Q, Wei X Y, et al. Intergranular corrosion and exfoliation corosion behaviors of 2197 AI-Li alloy with different aging treatments [J]. Corros. Prot., 2010, 31(1): 29
(陈圆圆, 郑子樵, 魏修宇等. 2197铝锂合金在不同热处理状态下的晶间腐蚀及剥蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(1): 29)

[8] Li J F, Chen W J, Zhao X S, et al. Corrosion behavior of 2195 and 1420 Al-Li alloys in neutral 3.5%NaCl solution under tensile stress [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, 16(5): 1171

[9] Yue X U, Wang X, Yan Z, et al. Corrosion properties of light-weight and high-strength 2195 Al-Li alloy [J]. Chin. J. Aeronautics, 2011, 24(5): 681

[10] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E. Localized corrosion behavior of alloy 2090: The role of microstructure heterogeneity [J]. Corrosion, 1990, 46(8): 610

[11] Davó B, de Damborenea J J. Use of rare earth salts as electrochem-



ical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu(8090) alloy in 3.56%NaCl [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(27): 4957

[12] Liu S M, Wang Z G. Fatigue properties of 8090 Al-Li alloy processedby equal-channel angular pressing [J]. Scr. Mater., 2003, 48 (10): 1421

[13] Cui Y H, Zhu Z Y, Liu S T, et al. The corrosion behaviors and mechanism of 1420 Al-Li [J]. Scr. Mater., 1996, 34(5): 781

[14] Feng Z H, Lu Z, Su H, et al. Study of the microstructure and tensile properties of 5A90 aluminum lithium alloy [J]. J. Hunan Univ., 2011, 38(12): 52
(冯朝辉, 陆政, 苏海等. 5A90铝锂合金显微组织及力学性能的研究 [J]. 湖南大学学报, 2011, 38(12): 52)

[15] Li J F, Zheng Z Q, Ren W D. Function mechanism of secondary phase on localized corrosion of Al alloy [J]. Mater. Rev., 2005, 19 (2): 81
(李劲风, 郑子樵, 任文达. 第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机制 [J]. 材料导报, 2005, 19(2): 81)

[16] Zhang X M, Ye L Y, Liu Y W, et al. Formation mechanism of gradient- distributed particles and their effects on grain structure in 01420 Al-Li alloy [J]. J. Central South Univ. Technol., 2008, 15 (2): 147

[17] Ma T, Wang Z Y, Han W. A review of atmospheric corrosion of aluminum and aluminum alloys [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2004, 16(3): 155
(马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 155)

[18] Moran J P, Starke E A, Stoner G E, et al. The influence of composition and microstructure on the corrosion behavior of two $AlLi_x$ alloys [J]. Corrosion, 1987, 43(6): 374

[19] Yi J L, Chen L, Chen J, et al. Function mechanism of main secondary phases generated by alloying on localized corrosion of Al-Li alloys [J]. Corros. Prot., 2011, 32(10): 822
(易俊兰, 陈磊, 陈洁等. 合金化中主要析出相对铝锂合金局部腐蚀的影响机制研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(10): 822)

